

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-001384

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

22264 U.S. PTO  
10/772082



(51)Int.Cl.

C23C 18/34  
C23C 18/50

(21)Application number : 03-175929

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 21.06.1991

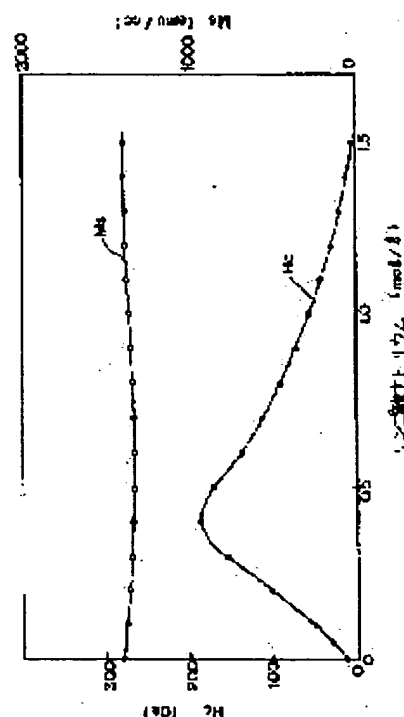
(72)Inventor : GOTO FUMIO  
YAMAMOTO TAKEHIKO

## (54) ELECTROLESS PLATING BATH

### (57)Abstract:

PURPOSE: To stably form a semihard magnetic film having large saturation magnetization and coercive force by plating with high productivity by using this electroless plating bath.

CONSTITUTION: The citrate group and malate group as the complexing agent for a metal ion are added to an aq. soln. contg. cobalt ion as the metal ion and the dimethylamine borane or diethylamine borane as the reducing agent for the metal ion as the additive to obtain the electroless plating bath.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.06.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1384

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 18/34

18/50

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8414-4K

8414-4K

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-175929

(22)出願日 平成3年(1991)6月21日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 後藤 文男

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 山本 武彦

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

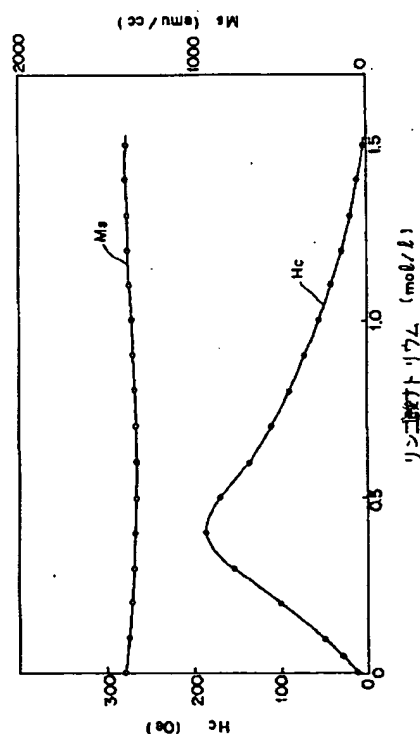
(74)代理人 弁理士 館野 千恵子

(54)【発明の名称】 無電解めっき浴

(57)【要約】

【目的】 飽和磁化が大きく、かつ保磁力が30~300 Oeのセミハード磁性膜を生産性に優れためっき法で安定に作製できる無電解めっき浴を提供する。

【構成】 金属イオンとしてコバルトイオン、添加剤として金属イオンの還元剤としてのジメチルアミンボランまたはジエチルアミンボランを含む水溶液に、金属イオンの錯化剤としてクエン酸基およびリンゴ酸基を添加した無電解めっき浴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオンとしてコバルトイオンを含み、添加剤として少なくとも前記金属イオンの還元剤としてのジメチルアミンボランまたはジエチルアミンボランを含む水溶液であって、金属イオンの錯化剤としてクエン酸基およびリンゴ酸基を含むことを特徴とする無電解めっき浴。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、垂直記録に用いる磁気記録媒体の下地層などのセミアード磁性膜を作製するための無電解めっき浴に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、一般の磁気ディスク装置、磁気テープ装置などの磁気記録装置においては、磁気記録媒体の長手方向に磁化することにより記録を行ってきたが、この方式では記録密度の増加に伴って媒体内の反磁界が増大して残留磁化の減衰と回転を生じ、再生出力が著しく減少するという欠点が存在する。このため記録密度が増加するほど反磁界が小さくなり、高密度記録が可能な垂直記録方式と、この垂直記録に適した磁気記録媒体として膜厚に垂直な方向に磁化容易なCoCrスパッタ膜が提案されている（特開昭52-134706号公報）。このような垂直記録を効率良く行うため、2層構造磁性膜を有する磁気記録媒体が提案されている（特公昭58-91号公報）。2層構造磁性膜は垂直磁気記録層（磁気記録媒体）と、低保磁力の下地層からなり、この下地層は垂直磁気記録層の裏面の磁極を打ち消す作用をするため減磁作用が減少し、再生出力の増大を図ることができる。2層構造磁性膜の下地層としては、主としてスパッタ法によるFeNi膜（パーマロイ）、MoFeNi膜（モリブデンパーマロイ）、CoZr膜、CoZrNb膜などの軟磁性膜が使用される。しかし、垂直磁気記録層（磁気記録媒体）の下地層として軟磁性膜を用いる場合、再生出力は向上するが、低保磁力のため磁壁移動が起こりやすく、ノイズが発生しやすい。このため軟磁性膜のかわりにコバルトまたはコバルト-ニッケル合金のセミアード磁性膜を使用することが提案されている（特開平2-18710号公報）。そしてこのセミアード磁性膜の保磁力は、30 Oeより小さいとスパイクノイズの原因となり、300 Oeより大きいと下地層への記録が難しくなるため（裏面の磁極を打ち消す作用が減じるため）、30~300 Oeの範囲であることが好ましいとされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような下地層は、スパッタ、蒸着、イオンプレーティングなどの乾式成膜法によって作製されており、この場合、真空系内で行うため量産性に問題がある。このため、製造上の問題点を改善して量産性に優れた無電解めっき法により作製され

た下地層の適用が検討されている。これには、無電解NiFePめっき膜、無電解NiPめっき膜、無電解NiWPめっき膜などが適用されているが、このうち飽和磁化が400 emu/ccと比較的大きいNiFeP膜を使用した場合に最も大きな再生出力が得られる（アイ・イー・イー・イー・トランザクション・オン・マグネティクス（IEEE Transaction on Magnetics）第Mag-23巻、第2356~2358頁、1987年）。しかし、これらの無電解めっき膜の保磁力は20 Oe以下の軟磁性膜であるため、前述のノイズの問題を有している。NiFeP膜を得るめっき浴としては、金属表面技術協会第65回講演大会要旨集、第138~139頁、1983年に鉄イオンの供給源として鉄ミョウバンを用いたNiFePめっき浴や、東北大学科学計測研究所報告、第33巻、第1~13頁、1984年に、鉄イオンの供給源としてモール塩を用いたNiFePめっき浴の例が挙げられている。しかし、浴条件を変化させてもこれらのNiFeP膜の保磁力は、30 Oeを越えることはできなかった。

【0004】 また、無電解めっき法では飽和磁化が1400 emu/cc程度（NiFeP膜の約3.5倍の値）と大きいCoB膜が作製可能であり、より出力増大効果が期待される。しかし、酒石酸を錯化剤とする従来の無電解CoBめっき浴から得られるめっき膜は軟磁性膜であり、保磁力は数Oe以下（代表的な値としては1.9 Oe）と小さい（日本応用磁気学会学術講演概要集、第483頁、1989年）。本発明の目的は、このような従来の問題を改善して、300 Oe以上の保磁力を有し、飽和磁化が大きいCoB合金からなるセミアード磁性膜を安定に作製し得る無電解めっき浴を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属イオンとしてコバルトイオンを含み、添加剤として少なくとも前記金属イオンの還元剤としてのジメチルアミンボランまたはジエチルアミンボランを含む水溶液であって、金属イオンの錯化剤としてクエン酸基およびリンゴ酸基を含むことを特徴とする無電解めっき浴である。本発明において用いられる無電解めっき浴の主要成分としては、金属イオンとしてコバルトイオン、前記金属イオンの還元剤としてジメチルアミンボランまたはジエチルアミンボラン、前記金属イオンの錯化剤としてクエン酸基およびリンゴ酸基を含むが、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、pH緩衝剤、光沢剤、平滑剤、励起剤、ピンホール防止剤、界面活性剤等の添加剤を用いることができる。

【0006】 コバルトイオンは、コバルトの硫酸塩、塩化塩、酢酸塩などの可溶性塩を無電解めっき浴中に溶解することによって供給される。コバルトイオンの濃度は、0.0003~1.1 mol/lの範囲が用いられ

るが、好ましくは0.02~0.3mol/lの範囲である。本発明において用いられる金属イオンとしては、コバルトを主成分とするが、少量のNi, Fe, Be, Mg, Al, Ru, Si, Co, Sr, Y, Zn, Zr, Nb, Cd, In, Sb, Ta, Ir, Hg, Tl, Nb, Gd, Tb, Ti, V, Cr, Cu, Ga, Ge, Mn, W, Mo, Rh, Pd, Ag, Au, Pt, Sn, Te, Ba, Ce, Sm, Os, Pb, Re, Bi等のイオンを本発明の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。還元剤としては、ジメチルアミンボランまたはジエチルアミンボランないしはこれらの誘導体、0.0001~0.5mol/l、好ましくは0.01~0.1mol/lの範囲で用いられる。

【0007】錯化剤としてのクエン酸基は、クエン酸またはクエン酸ナトリウム、クエン酸カリウムなどの可溶性塩によって供給される。これらは、0.001~1mol/lの範囲で用いられるが、0.01~0.3mol/lの範囲が好ましい。錯化剤としてのリンゴ酸基は、リンゴ酸またはリンゴ酸ナトリウム、リンゴ酸カリウムなどの可溶性塩によって供給される。これらは、0.001~2mol/lの範囲で用いられるが、0.05~1.2mol/lの範囲が好ましい。また錯化剤としてほかに、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、シュウ酸、グルタル酸、マレイン酸、酒石酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、トリカルバリル酸、コハク酸、マロン酸、グリコール酸、チオグリコール酸、乳酸、β-ヒドロキシプロピオン酸、ピルビン酸、オキサリ酢酸、ジグリコール酸、チオジグリコール酸、メルカプトコハク酸、ジメルカプトコハク酸、安息香酸、マンデル酸、フタル酸、サリチル酸、アスコルビン酸、スルホサリチル酸、トロポロン、3-メチルトロポロン、タイロン等のカルボン酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、ピリジン等のアミンおよびその誘導体、イミノジ酢酸、イミノジプロピオン酸、ニトリロトリ酢酸、ニトリロトリプロピオン酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸、アラニン、ザルコシン、バリン、ノルロイシン、チロシン、システイン、グルタミン酸、グリシン、アスパラギン酸、アスパラギン、ヒスチジン等のアミノ酸、グルコン酸、アロン酸、イドン酸、ガラクトン酸、グロン酸、タロン酸、マンノン酸等のヘキソン酸、ピロリン酸などの弱酸またはそれらの可溶性塩の1種または2種以上の組み合わせを本発明の効果

を損なわない範囲で用いてもよい。

【0008】pH緩衝剤としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩、ホウ酸などが使用される。濃度範囲は0.001~2mol/l、好ましくは0.03~0.7mol/lが用いられる。p

H調節剤としては、アンモニアまたは苛性アルカリとしてNaOH, LiOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Be(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ra(OH)<sub>2</sub>等の金属の水酸化物が、1種または2種以上を組み合わせ用いられる。またアンモニアと苛性アルカリを併用することも行われる。通常、pH調節剤を加えない建浴前のめっき液はほぼ中性ないし酸性域にあり、前記水酸化物を加えてアルカリ性にpH調節される。所要のpHを上回った場合、pH降下には塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等の酸が用いられる。pH範囲は4~13、好ましくは7.5~11の間で用いられる。

#### 【0009】

【作用】無電解めっき膜のめっき粒子は、中心部がCoリッチとなり、BやPといった混入元素は外側に分布して非磁性に近い層をつくり、Coリッチな部分を包み込む構造をとると考えられている。このような非磁性層が厚ければCo粒子の磁気的な孤立化が進み、高保磁力が得られることになる。無電解めっきCoP合金膜では2~5%程度のPを共析させることができるため、1000Oeを越える硬質磁性膜が得られる。このほか磁性めっき膜の磁気特性は結晶構造にも大きく依存する。無電解めっきCoB合金膜では、B共析量が1%以下と少なく純Coに近いCoB合金膜となるため、軟磁性膜が得られやすいとされる。このため、従来、1Oe程度ないしはそれ以下といった軟磁性膜の作製を目的に、CoB合金膜の保磁力をできるだけ小さくすることに努力が払われてきた。しかし、無電解めっきCoB合金膜のB共析量が少ないとしても、本発明の目的とするセミハード磁性膜の30~300Oe程度の保磁力を得ることは作製条件（めっき浴条件）によっては可能ではないかと考えられた。このため発明者らは、無電解CoBめっき浴のめっき浴条件を実験的に広範囲に検討した結果、錯化剤の種類と組み合わせによって保磁力の増加が可能であり、クエン酸基とリンゴ酸基を錯化剤に使用することにより飽和磁化の大きいセミハード磁性膜が安定に得られ、本発明の目的に適用できることを見出した。この詳細なメカニズムは不明であるが、無電解めっきの析出反応には浴中添加金属とこれを錯体化する錯化剤が深く関与しており、クエン酸基とリンゴ酸基が組み合わされたときセミハード磁性膜を得るに適しためっき膜構造となるものと考えられる。本発明は、このような知見を得たことによりもたらされたものである。

#### 【0010】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

##### 実施例1

アルミ合金上に、非磁性NiP層をめっきし、表面を鏡面研磨して基板とした。この基板の上に、下記の無電解めっき浴を用いて膜厚0.05μmのCoB膜を形成した。

## 無電解めっき浴 (1)

## 浴組成

硫酸コバルト	0.10 mol/l
ジメチルアミンボラン	0.015 mol/l
硫酸アンモニウム	0.1 mol/l
リンゴ酸ナトリウム	0~1.5 mol/l
クエン酸ナトリウム	0.04 mol/l

## めっき条件

浴温	70℃
めっき浴のpH	8.0 (室温にてアンモニア水でpH調節)

リンゴ酸ナトリウム濃度をかえて得られたCoB膜の磁気特性を振動試料式磁力計を用いて測定した結果を図1に示す。保磁力(Hc)は、リンゴ酸ナトリウム0mol/lの場合、10 Oeと小さい。リンゴ酸ナトリウム濃度とともにHcが増大し、リンゴ酸ナトリウム0.05mol/lで31 Oeとなり、0.4mol/lで最大値188 Oeとなる。その後Hcはしだいに減少し、リンゴ酸ナトリウム1.2mol/lで30 Oeとなった。飽和磁化(Ms)は、リンゴ酸ナトリウム0mol/lで1395 emu/ccであり、リンゴ酸ナトリウム0.4mol/lで1340 emu/ccとやや減少し、リンゴ酸ナトリウム1.5mol/lで1400 emu/ccの値をとる。このように、1340 emu/cc以上の高い飽和磁化を保ったまま、30~188 Oeの保磁力のセミハード磁性膜が得られた。

## 【0011】実施例2

実施例1と同様にして膜厚0.05μmのCoB膜を形成したが、本実施例では下記の無電解めっき浴を用いた。

## 無電解めっき浴 (2)

## 浴組成

硫酸コバルト	0.10 mol/l
ジメチルアミンボラン	0.015 mol/l
硫酸アンモニウム	0.1 mol/l
リンゴ酸ナトリウム	0.4 mol/l
クエン酸ナトリウム	0~0.4 mol/l

## めっき条件

浴温	70℃
めっき浴のpH	8.0 (室温にてアンモニア水でpH調節)

クエン酸ナトリウム濃度をかえて得られたCoB膜磁気特性を測定した結果を図2に示す。Hcは、クエン酸ナトリウム0mol/lの場合、1 Oeと小さい。クエン酸ナトリウム濃度とともにHcが増大し、クエン酸ナトリウム0.01mol/lで30 Oeとなり、0.04mol/lで最大値188 Oeとなる。その後Hcはしだいに減少し、クエン酸ナトリウム0.3mol/lで32 Oeとなった。Msは、クエン酸ナトリウム0~0.4mol/lの範囲で1340~1400 emu

/ccであった。このように、1340 emu/cc以上の高い飽和磁化を保ったまま、30~188 Oeの保磁力のセミハード磁性膜が得られた。

## 【0012】実施例3

実施例1と同様にして膜厚0.05μmのCoB膜を形成したが、本実施例では下記の無電解めっき浴を用いた。

## 無電解めっき浴 (3)

## 浴組成

硫酸コバルト	0.10 mol/l
ジメチルアミンボラン	0.015 mol/l
硫酸アンモニウム	0.1 mol/l
リンゴ酸ナトリウム	0.4 mol/l
クエン酸ナトリウム	0.04 mol/l

## めっき条件

浴温	70℃
めっき浴のpH	10.0 (室温にてアンモニア水でpH調節)

得られたCoB膜磁気特性を測定した。Hcは、235 Oeであり、pHを増加させることにより実施例1のリンゴ酸ナトリウム濃度0.4mol/lの条件で得られたHc=188 Oeより約50 Oe増加した。Msは、1345 emu/ccであり大きな値を維持していた。

## 【0013】実施例4

実施例1と同様にして膜厚0.05μmのCoB膜を形成したが、本実施例では下記の無電解めっき浴を用いた。

## 無電解めっき浴 (4)

## 浴組成

硫酸コバルト	0.10 mol/l
ジメチルアミンボラン	0.02 mol/l
硫酸アンモニウム	0.1 mol/l
リンゴ酸ナトリウム	0.4 mol/l
クエン酸ナトリウム	0.04 mol/l

## めっき条件

浴温	70℃
めっき浴のpH	8.0 (室温にてアンモニア水でpH調節)

得られたCoB膜磁気特性を測定した。Hcは、242 Oeであり、ジメチルアミンボラン濃度を増加することにより実施例1のリンゴ酸ナトリウム濃度0.4mol/lの条件で得られたHc=188 Oeより約50 Oe増加した。Msは、1343 emu/ccであり大きな値を維持していた。

## 【0014】実施例5

実施例1と同様にして膜厚0.05μmのCoB膜を形成したが、本実施例では下記の無電解めっき浴を用いた。

## 無電解めっき浴 (5)



浴組成

硫酸コバルト	0.11 mol/l
ジメチルアミンボラン	0.02 mol/l
硫酸アンモニウム	0.3 mol/l
リンゴ酸ナトリウム	0.45 mol/l
クエン酸ナトリウム	0.045 mol/l

めっき条件

浴温	65℃
めっき浴のpH	10.0 (室温にてアンモニア水でpH調節)

得られたC o B膜磁気特性を測定した。Hcは、300 Oeであり、浴条件を選ぶことによりHcが増加した。Msは、1340 emu/ccであり大きな値を維持していた。

## 【0015】実施例6

実施例1と同様にして膜厚0.05 μmのC o B膜を形成したが、本実施例では下記の無電解めっき浴を用いた。

## 無電解めっき浴 (6)

浴組成

硫酸コバルト	0.08 mol/l
ジエチルアミンボラン	0.017 mol/l
硫酸アンモニウム	0.2 mol/l
リンゴ酸ナトリウム	0.35 mol/l
クエン酸ナトリウム	0.035 mol/l

めっき条件

浴温	75℃
めっき浴のpH	8.5 (室温にてアンモニア水でpH調節)

得られたC o B膜磁気特性を測定した。Hcは、110 Oeであり、Msは、1370 emu/ccと大きな値を維持していた。

【0016】なお、実施例1～6ではアルミ合板上に、非磁性NiP層をめっきした基板を使用した。無電解Cuめっき層、電解Cuめっき層、無電解NiCuPめっき層、無電解NiSnPめっき層、無電解NiWPめっき層、無電解NiWPめっき層などのNiP以外のめっき層を形成した基板や、銅基板、黄銅基板、適当な触媒処理をしたプラスチック、ガラスなどの非金属基板等の基板を用いた場合も同様のセミハード磁性膜の特性が得られた。また、C o Bめっき膜の膜厚も実施例の0.05 μmに限定されることなく、0.005～10 μmの範囲においてセミハード磁性膜の特性を得ることが可能であった。

## 【0017】

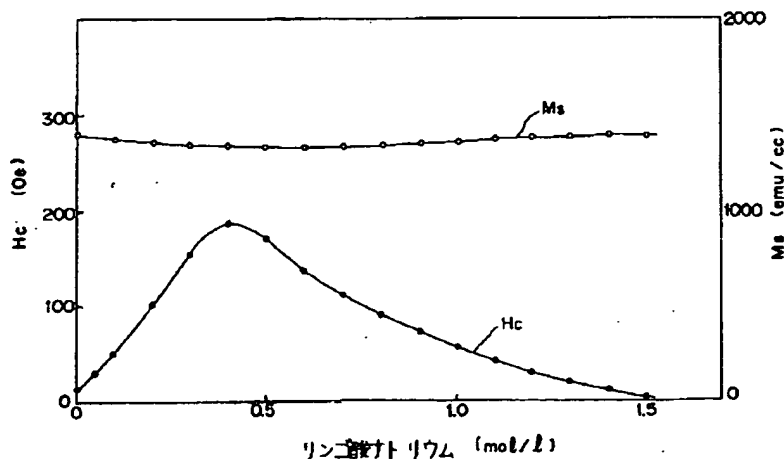
【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、飽和磁化が1340～1400 emu/ccと大きく、保磁力が30～300 Oeであるセミハード磁性膜を形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の無電解めっき浴により得られるC o Bセミハード磁性膜の一例の保磁力(Hc)および飽和磁化(Ms)と、めっき浴中のリンゴ酸ナトリウム濃度との関係を示す図である。

【図2】本発明の無電解めっき浴により得られるC o Bセミハード磁性膜の一例の保磁力(Hc)および飽和磁化(Ms)と、めっき浴中のクエン酸ナトリウム濃度との関係を示す図である。

【図1】



【図2】

